

**Translation**

**PATENT COOPERATION TREATY**

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

23. Mai 2002

7

Applicant's or agent's file reference 33312-PCT		<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08569	International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 02 September 1999 (02.09.99)	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/08,			
Applicant 3M ESPE AG			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 30 March 2001 (30.03.01)	Date of completion of this report 14 August 2001 (14.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08569

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-25, as originally filed.  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-8, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

## 2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

## 4. Additional observations, if necessary:



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/08569

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

This report makes reference to the following document:

D1: EP-A-0-270 915 (mentioned in the application).

#### 1. Novelty (PCT Article 33(2)):

The subjects of the present Claims 1 to 8 are novel in relation to the prior art as cited in the international search report. None of the documents cited therein mentions a filler for dental compounds which can be obtained by reacting

- A) 15 to 35 % of at least one OH-group-containing, radiation-curable compound based on (meth)acrylate,
- B) 15 to 40 % of at least one polyol with a molecular weight of 500 to 6000,
- C) 0 to 15 % of at least one polyol with a molecular weight less than 500,

.../...



(Continuation of V.2)

- D) 1 to 10 % of at least one isocyanate-reactive compound which additionally contains anionic groups,  
E) 24 to 69 % of at least one polyisocyanate, and  
F) 0.5 to 10 % of a mixture of at least 30 % of a polyamine containing more than 2 amino groups with a diamine.

**2. Inventive step (PCT Article 33(3)):**

The subjects of the present Claims 1 to 8 also involve an inventive step, because no hint of the claimed method can be derived from D1, which can be regarded as the closest prior art, either alone or in combination with another document cited in the international search report. The reasons are as follows:

D1 discloses a filler for dental compounds which is based on (meth)acrylate.

The filler claimed in the present claims differs from that known from D1 in that it is produced on the basis of polyurethanes.

Compared with the teaching of D1, the object of the present application is to provide a polymer-based filler

.../...





(Continuation of V.2)

for dental compounds which can be well polymerized into the dental resin matrix and which swells so slightly in the monomer matrices that formulations with a stable viscosity even at elevated temperatures and a longer storage life can be obtained.

The applicant has shown in several examples that it was possible to solve the problem of interest with the claimed filler.

Since no other document discloses the claimed substances in the special composition of Claim 1, even for other uses, the subject matter of the application could not have been obvious either. Consequently, the subject matter of the application can be considered to involve an inventive step.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08569

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/12 C08F290/14 A61K6/09 C08G18/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 135 963 A (HAEBERLE KARL ET AL) 4 August 1992 (1992-08-04) example 2	1-3,6,7
A	US 4 553 940 A (KOBLITZ FRANCIS F ET AL) 19 November 1985 (1985-11-19) column 4, line 24 - line 60 examples 1-3	1,4-6,8
A	EP 0 872 502 A (SYNTHOPOL CHEMIE DR KOCH) 21 October 1998 (1998-10-21) page 3, line 4 -page 5, line 58 examples 1,4	1-3,6,7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2000

Date of mailing of the international search report

21/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

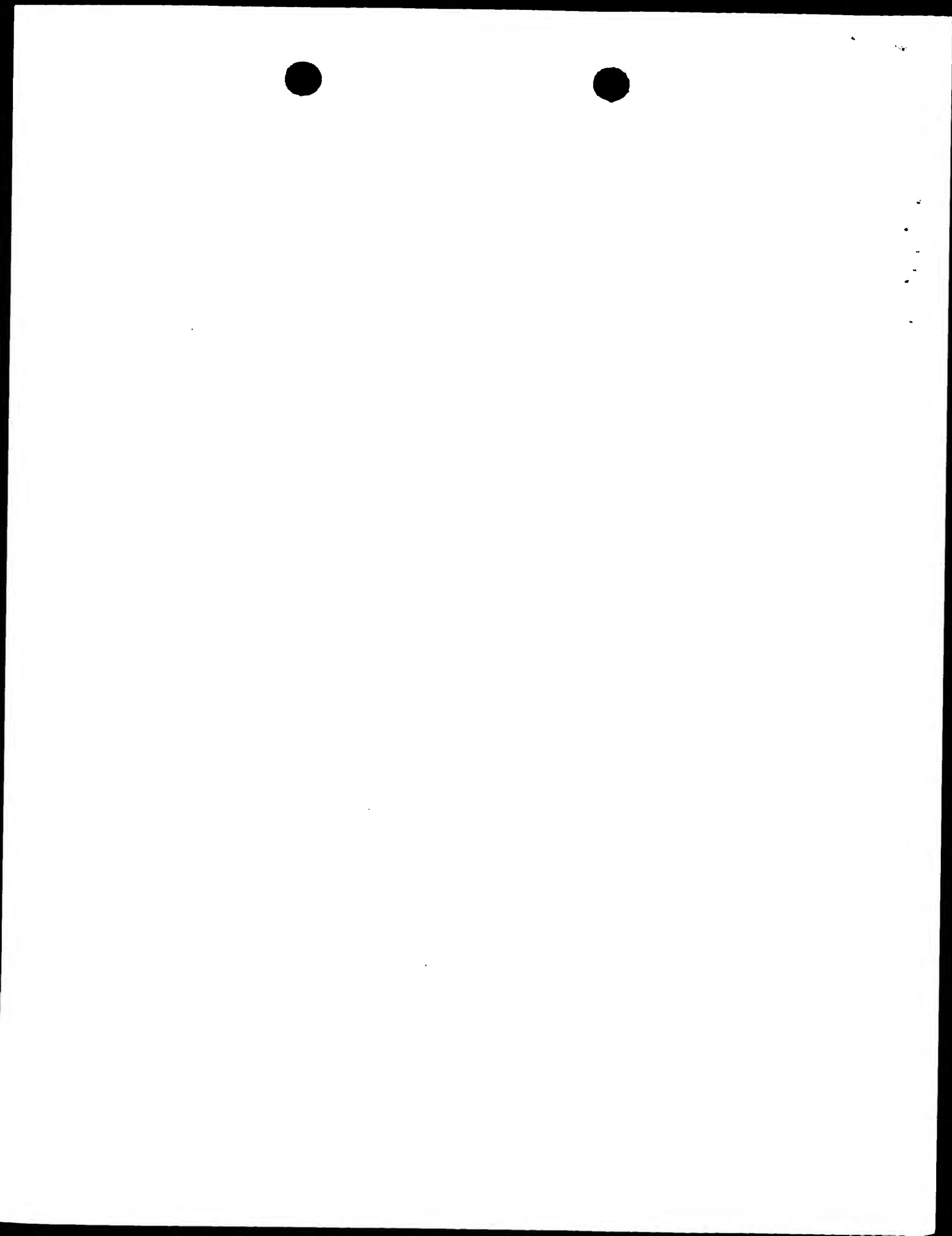


# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.  
PCT/EP 00/08569

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 684 081 A (DANNHORN WOLFGANG ET AL)  4 November 1997 (1997-11-04)  cited in the application  column 1, line 58 -column 2, line 36  example 1</p>	1-3,6,7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5135963 A	04-08-1992	DE 3911827 A	25-10-1990
		AT 111927 T	15-10-1994
		CA 2013062 A	11-10-1990
		DE 59007186 D	27-10-1994
		EP 0392352 A	17-10-1990
		ES 2058652 T	01-11-1994
		JP 2294320 A	05-12-1990
US 4553940 A	19-11-1985	US 4491453 A	01-01-1985
		AT 19732 T	15-05-1986
		AU 549300 B	23-01-1986
		AU 7464181 A	04-03-1982
		BR 8105517 A	18-05-1982
		CA 1202441 A	25-03-1986
		DE 3174624 D	19-06-1986
		DK 376481 A	01-03-1982
		EP 0047097 A	10-03-1982
		JP 1640082 C	18-02-1992
		JP 3002844 B	17-01-1991
		JP 57077607 A	15-05-1982
		NO 812877 A,B,	01-03-1982
		ZA 8105803 A	25-08-1982
EP 0872502 A	21-10-1998	DE 19715382 C	19-11-1998
		ES 2121724 T	16-12-1998
		GR 98300078 T	30-11-1998
US 5684081 A	04-11-1997	DE 19525489 A	16-01-1997
		EP 0753531 A	15-01-1997





# Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 29. Februar 2000

Telefon: (0 89) 21 95 - 3204

Aktenzeichen: 199 41 738.5

Anmelder:  
s.Adr.

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

ESPE Dental AG  
ESPE Platz

82229 Seefeld

Ihr Zeichen: P02-42/99 PU\_COM/DE

Bitte Aktenzeichen und Anmelder bei  
allen Eingaben und Zahlungen angeben

Zutreffendes ist angekreuzt ☒ und/oder aus ausgefüllt!

## Ergebnis einer Druckschriftenermittlung

Auf den Antrag des  
wirksam am 15. September 1999 gemäß ☒ § 43 Patentgesetz ☐ § 7 Gebrauchsmustergesetz  
sind die auf den beigefügten Anlagen angegebenen öffentlichen Druckschriften ermittelt worden.  
Ermittelt wurde in folgenden Patentklassen:

Klasse/Gruppe	Prüfer	Patentabt.
C08G 18/30, 18/32, 18/67	Heinze	44

Die Recherche im Deutschen Patent- und Markenamt stützt sich auf die Patentliteratur folgender Länder und Organisationen:

Deutschland (DE, DD), Österreich, Schweiz, Frankreich, Großbritannien, USA, Japan (Abstracts),  
UDSSR (Abstracts), Europäisches Patentamt, WIPO.

Recherchiert wurde außerdem in folgenden Datenbanken:

### Anlagen:

Anlagen 1, 2 und 3 zur Mitteilung der ermittelten Druckschriften

Patentabteilung 11  
Recherchen-Leitstelle

12 Druckschrift(en) bzw. Ablichtung(en)



P 2251  
05/99  
06.95

Annahmestelle und  
Nachbriefkasten  
nur  
Zweibrückenstraße 12

Dienstgebäude  
Zweibrückenstraße 12 (Hauptgebäude)  
Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof)  
Cincinnatistraße 64  
Rosenheimer Straße 116  
Balanstraße 59

Hausadresse (für Fracht)  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Zweibrückenstraße 12  
80331 München

Telefon (089) 2195-0  
Telefax (089) 2195-2221

Bank: Landeszentralbank München 700 010 54  
(BLZ 700 000 00)

Internet-Adresse <http://www.patent-und-markenamt.de>



Schnellbahnanschluss im  
Münchner Verkehrs- und  
Tarifverbund (MVV):

Zweibrückenstraße 12 (Hauptgebäude),  
Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof):  
S1 - S8 Isartor

Rosenheimer Str. 116 / Balanstraße 59  
Alle S-Bahnen Richtung Ostbahnhof, ab Ostbahnhof Buslinien  
45 / 95 / 96 / 198 Haltestelle Kustermannpark

Cincinnatistraße 64  
S2 Fasangarten Bus 98 oder 99



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

Deutsches Patent- und Markenamt - 80297 München

199 41 738.5

Anlage 1

zur Mitteilung über die ermittelten Druckschriften  
gemäß § 43 des Patentgesetzes

Druckschriften:

DE 197 15 382 C1  
DE 195 44 671 A1  
DE 44 34 554 A1  
DE 35 06 020 A1  
GB 20 73 763 A  
US 50 87 686 A

DE 197 01 599 A1  
DE 195 25 489 A1  
DE 40 18 183 A1  
DE 27 24 260 A1  
US 52 48 752 A

) Literatur:

JP 08311152 A., In: Patent Abstracts of Japan;



## Deutsches Patent- und Markenamt

80297 München

## Anlage 2

zur Mitteilung der ermittelten Druckschriften

Aktenzeichen

199 41 738.5

## Erläuterungen zu den ermittelten Druckschriften:

1	2		3
Kate- gorie	Ermittelte Druckschriften/Erläuterungen		Betrifft Anspruch
Y	DE	197 15 382 C1      Anspr., S.4, Z.10-56	1,2
A	DE	197 01 599 A1	
A	DE	195 44 671 A1	
Y	DE	195 25 489 A1      Anspr., S.2, Z.63 bis S.3, Z.28	1,2
Y	DE	44 34 554 A1      Anspr., S.3, Z.5-57	1,2
Y	DE	40 18 183 A1      Anspr., S.3, Z.31-48, S.4, Z.15-23	1-5
Y	DE	35 06 020 A1      Anspr., S.8, Z.8-26	1-5
A	DE	27 24 260 A1	
A	GB	20 73 763 A	
A	US	52 48 752 A	
Y	US	50 87 686 A      Anspr.	1
Y	JP 08311152 A., In: Patent Abstracts of Japan;		1



**Hinweise zur Mitteilung (Vordruck P 2251)**

Eine Gewähr für die Vollständigkeit der Ermittlung wird nicht geleistet (§ 43 Abs. 7 Patentgesetz bzw. § 7 Abs. 2 Gebrauchsmustergesetz i.V.m. § 43 Abs. 7 Satz 1 Patentgesetz).

Die angegebene Patentliteratur kann in den Auslegehallen des Deutschen Patent- und Markenamts, 80331 München, Zweibrückenstraße 12, oder 10969 Berlin, Gitschiner Str. 97 eingesehen werden; deutsche Patentschriften, Auslegeschriften und Offenlegungsschriften auch in den Patentinformationszentren. Ein Verzeichnis über diese Patentinformationszentren kann auf Wunsch vom Deutschen Patent- und Markenamt sowie von einigen Privatfirmen bezogen werden.

**Erklärungen zur Anlage 2 (Vordruck P 2253)**

**Spalte 1: Kategorie**

Es bedeutet:

- X: Druckschriften, die Neuheit oder Erfindungshöhe allein in Frage stellen
- Y: Druckschriften, die die Erfindungshöhe zusammen mit anderen Druckschriften in Frage stellen
- A: Allgemein zum Stand der Technik, technologischer Hintergrund
- O: Nicht-schriftliche Offenbarung, z.B. ein in einer nachveröffentlichten Druckschrift abgedruckter Vortrag, der vor dem Anmelde- oder Prioritätstag öffentlich gehalten wurde
- P: Im Prioritätsintervall veröffentlichte Druckschriften
- T: Nachveröffentlichte, nicht kollidierende Druckschriften, die die Theorie der angemeldeten Erfindung betreffen und für ein besseres Verständnis der angemeldeten Erfindung nützlich sein können bzw. zeigen, daß der angemeldeten Erfindung zugrunde liegende Gedankengänge oder Sachverhalte falsch sein könnten
- E: Ältere Anmeldungen gemäß § 3 Abs. 2 PatG (bei Recherchen nach § 43 PatG); ältere Patentanmeldungen oder ältere Gebrauchsmuster gemäß § 15 GbmG (bei Recherchen nach § 7 GbmG)
- D: Druckschriften, die bereits in der Patentanmeldung genannt sind
- L: Aus besonderen Gründen genannte Druckschriften, z.B. zum Veröffentlichungstag einer Entgegnung oder bei Zweifeln an der Priorität.

**Spalte 2: Ermittelte Druckschriften / Erläuterungen**

Veröff.: Veröffentlichungstag einer Druckschrift im Prioritätsintervall

nr: Nicht recherchiert, da allgemein bekannter Stand der Technik, oder nicht recherchierbar

=: Druckschriften, die auf dieselbe Ursprungsanmeldung zurückgehen ("Patentfamilien") oder auf die sich Referate oder Abstracts beziehen.

"-": Nichts ermittelt

**Spalte 3: Betroffene Ansprüche**

Hier sind die Ansprüche unter Zuordnung zu den in Spalte 2 genannten relevanten Stellen angegeben.





VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5~
33312-PCT		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	(Früheste) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
PCT/EP 00/ 08569	01/09/2000	02/09/1999
Anmelder		
ESPE DENTAL AG		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/12 C08F290/14 A61K6/09 C08G18/66

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 135 963 A (HAEBERLE KARL ET AL) 4. August 1992 (1992-08-04) Beispiel 2 ---	1-3,6,7
A	US 4 553 940 A (KOBLITZ FRANCIS F ET AL) 19. November 1985 (1985-11-19) Spalte 4, Zeile 24 - Zeile 60 Beispiele 1-3 ---	1,4-6,8
A	EP 0 872 502 A (SYNTHOPOL CHEMIE DR KOCH) 21. Oktober 1998 (1998-10-21) Seite 3, Zeile 4 -Seite 5, Zeile 58 Beispiele 1,4 --- -/--	1-3,6,7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 684 081 A (DANNHORN WOLFGANG ET AL) 4. November 1997 (1997-11-04) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 58 -Spalte 2, Zeile 36 Beispiel 1 -----	1-3,6,7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT 00/08569

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5135963	A	04-08-1992	DE 3911827 A	25-10-1990
			AT 111927 T	15-10-1994
			CA 2013062 A	11-10-1990
			DE 59007186 D	27-10-1994
			EP 0392352 A	17-10-1990
			ES 2058652 T	01-11-1994
			JP 2294320 A	05-12-1990
<hr/>				
US 4553940	A	19-11-1985	US 4491453 A	01-01-1985
			AT 19732 T	15-05-1986
			AU 549300 B	23-01-1986
			AU 7464181 A	04-03-1982
			BR 8105517 A	18-05-1982
			CA 1202441 A	25-03-1986
			DE 3174624 D	19-06-1986
			DK 376481 A	01-03-1982
			EP 0047097 A	10-03-1982
			JP 1640082 C	18-02-1992
			JP 3002844 B	17-01-1991
			JP 57077607 A	15-05-1982
			NO 812877 A, B,	01-03-1982
			ZA 8105803 A	25-08-1982
<hr/>				
EP 0872502	A	21-10-1998	DE 19715382 C	19-11-1998
			ES 2121724 T	16-12-1998
			GR 98300078 T	30-11-1998
<hr/>				
US 5684081	A	04-11-1997	DE 19525489 A	16-01-1997
			EP 0753531 A	15-01-1997
<hr/>				





(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/18085 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/08,  
18/12, C08F 290/14, A61K 6/09, C08G 18/66

(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Abitz & Partner,  
Poschingerstrasse 6, D-81628 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08569

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. September 2000 (01.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 41 738.5 2. September 1999 (02.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; ESPE Platz, D-82229  
Seefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HECHT, Reinhold  
[DE/DE]; Inninger Strasse 6, D-82266 Inning-Buch (DE).  
GANGNUS, Bernd [DE/DE]; Moosweg 2B, D-82346  
Andechs (DE). LECHNER, Günther [DE/DE]; Am  
Teilsrain 3, D-82237 Wörthsee (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

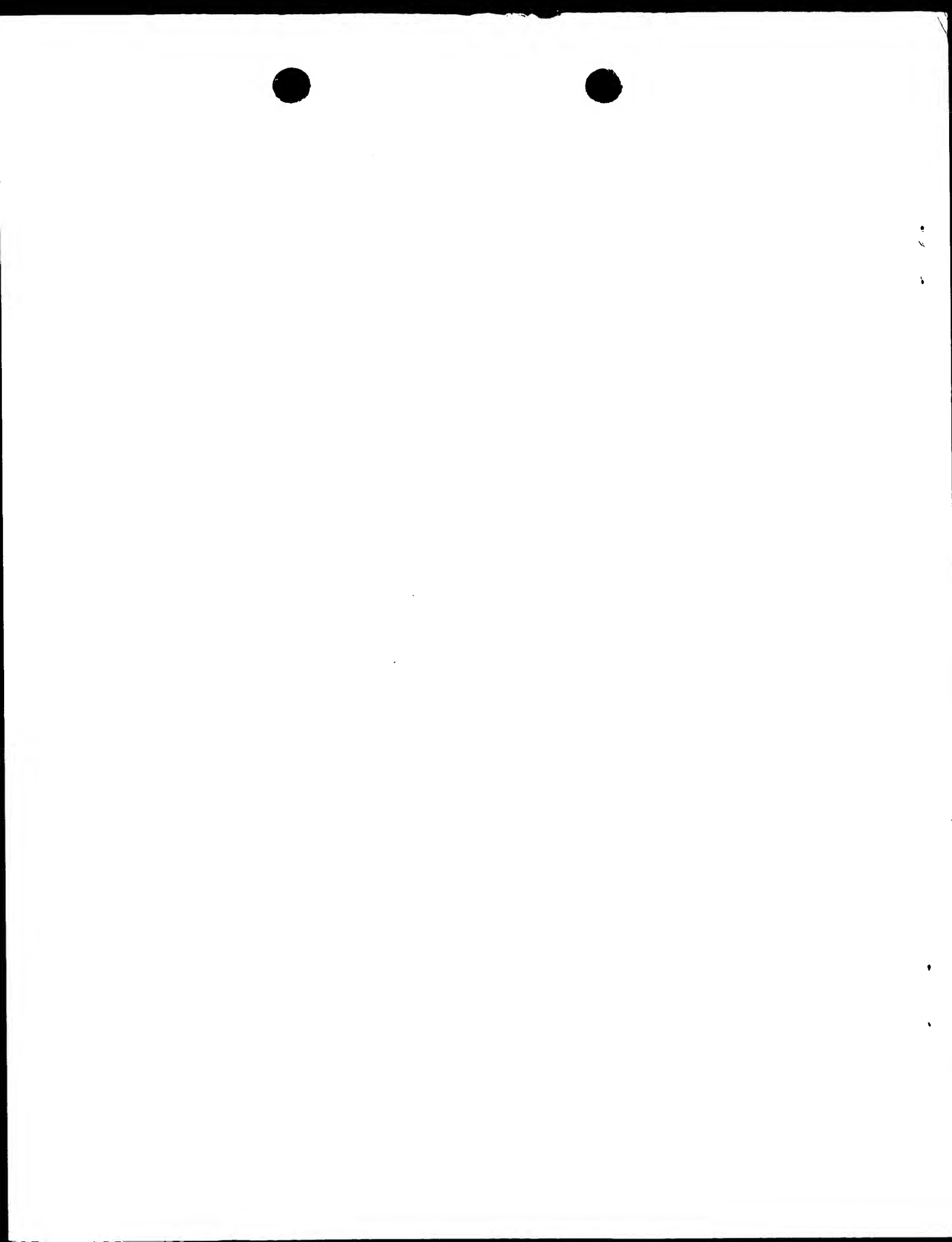
(54) Title: FILLER FOR PLASTIC FORMULATIONS BASED ON POLYURETHANE

(54) Bezeichnung: FÜLLSTOFF FÜR KUNSTSTOFF-FORMULIERUNGEN AUF POLYURETHANBASIS

(57) Abstract: The invention relates to fillers for plastic formulations based on polyurethane and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Füllstoffe für Kunststoff-Formulierungen auf Polyurethanbasis und deren Verwen-  
dung.

WO 01/18085 A1



## Füllstoff für Kunststoff-Formulierungen auf Polyurethanbasis

Die Erfindung betrifft Füllstoffe für Kunststoff-Formulierungen auf Polyurethanbasis. Insbesondere betrifft die Erfindung organische, vernetzte, reaktive und strahlenhärtbare Kunststoff-Füllstoffe auf Polyurethanbasis.

Füllstoffe zum Füllen von Kunststoff-Formulierungen zum Zwecke der Verbesserung der physikalischen Eigenschaften derselben sind hinreichend bekannt. Für dentale Werkstoffe beispielsweise werden seit langem neben anorganischen Füllstoffen, wie Quarz oder Gläser, organische Füllstoffe verwendet. Perlformige Polymere und Copolymere auf Basis von Methylmethacrylat stellen hierbei einen weit verbreiteten Vertreter dar.

Ferner sind neben perlformigen Polymeren aus der EP-B-0 270 915 beispielsweise Fällungspolymerisate zur Verwendung im Dentalbereich bekannt, die aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäureestern gebildet werden.

Vorteilhaft an der Verwendung von organischen Füllstoffen ist u.a. die einfache Polierbarkeit der daraus hergestellten Compositematerialien, der günstige Preis im Vergleich zu ultrafein gemahlenen anorganischen Füllstoffen, die hohe Transparenz der erhaltenen Polymerisate sowie die aschefreie Verbrennbarkeit. Aufgrund der weiten Variabilität in der Zusammensetzung, die organische Füllstoffe aufweisen können, ist auch die gezielte Beeinflussung von Materialeigenschaften möglich, beispielsweise kann die Schlagzähigkeit von Dentalmaterialien durch die in der DE-A1-196 178 76 genannten Pfropf-Copolymerisate günstig beeinflusst werden.

Perlformige Polymere und Copolymere auf Basis von Methylmethacrylat zeigen eine hohe Neigung zum Quellen. Diese ist erforderlich, um ein Anlösen der Füllstoffe durch Monomere zu ermöglichen, da durch die bei der Polymerisation erfolgende Bildung eines interpenetrierenden Netzwerks eine Anbindung der Füllstoffe an die Harzmatrix erst möglich wird. Durch diese Quellneigung wird aber ein stetiger

Viskositätsanstieg der mit den Füllstoffen formulierten Massen verursacht. Bei Prothesenkunststoffen, die in der Regel das stark lösungsvermittelnde Methylmethacrylat als Hauptbestandteil der Monomermatrix enthalten, bestimmt dieses Quellverhalten beispielsweise die Verarbeitungszeit in der Stopf-Press-  
5 Technik (Küvettentchnik). Die Messung des Quellverhaltens kann beispielsweise durch die in der internationalen Norm ISO 1567 beschriebene Messung der Verarbeitungszeit erfolgen, wobei ein Zeitrahmen von ca. 30 bis 60 Minuten als brauchbar gilt.

- 10 Die DE-C2-197 060 64 beschreibt plastisch aushärtbare Einkomponentenmassen auf Basis von PMMA-Perlen und höhermolekularen vernetzenden Methacrylaten. Obwohl Lagerstabilitäten von 6 Monaten beansprucht werden, tritt dennoch bereits bei leicht erhöhter Temperatur (36°C) innerhalb weniger Tage eine Verstrammung der Paste auf, welche auf den durch das Anlösen der PMMA-Perlen bedingten  
15 Viskositätsanstieg zurückzuführen ist.

Die aus der EP-B-0 270 915 bekannten Fällungspolymerisate werden zwar durch die in der dentalen Technologie üblichen (Meth)Acrylatmonomere aufgrund ihrer hohen Vernetzungsdichte nicht angelöst und zeigen daher auch keine  
20 Viskositätsänderungen im Verlauf der Lagerung, allerdings werden sie trotz vorhandener Restdoppelbindungen bei der Polymerisation nicht besonders gut in die Harzmatrix eingebaut, so dass die resultierenden Compositematerialien nur mäßige mechanische Eigenschaften aufweisen. Offensichtlich ist die Zugänglichkeit der Restdoppelbindungen nur bedingt gewährleistet.

- 25 Andere organische Füllstoffe, wie bei Raumtemperatur oder kryogen gemahlene Kunststoffpulver oder gefällte Polymerpulver zeigen ähnliche Probleme.

Die unter der Handelsbezeichnung „Coathylen“ kommerziell erhältlichen Füllstoffe,  
30 basierend auf Polyethylen, Polypropylen, einem Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpolymer oder Polyurethan, ergeben Compositematerialien mit sehr

unzureichenden mechanischen Festigkeiten, da aufgrund fehlender Reaktionszentren kein Verbund zur Harzmatrix möglich ist.

Es besteht also erheblicher Bedarf an Füllstoffen auf organischer Basis, die in die Matrix einpolymerisiert werden können und deren Quellverhalten in den in der dentalen Technologie üblichen Monomermatrices so gering ist, dass sich Formulierungen mit einem stabilen Viskositätsverhalten auch bei erhöhter Temperatur und längerer Lagerzeit realisieren lassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung organischer Füllstoffe, die die oben angeführten Bedürfnisse befriedigen können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch organische, vernetzte, reaktive und strahlenhärtbare Kunststoff-Füllstoffe auf Polyurethanbasis.

Die erfindungsgemäßen Füllstoffe weisen eine hohe Reaktivität auf, ohne dass sie einer starken Quellung in üblichen Dentalmonomeren unterliegen. Sie sind über ethylenische Doppelbindungen in Harzmatrices einpolymerisierbar, einfach und kostengünstig zu synthetisieren und ihre Eigenschaften können über Variation der Edukte in einem weiten Bereich eingestellt werden. Über die ungesättigten Funktionalitäten können sie strahlungsgehärtet werden und eignen sich daher besonders für den Einsatz im Dentalbereich, aber auch in anderen technischen Gebieten, wo die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Füllstoffe von Vorteil sind.

Die erfindungsgemäßen Füllstoffe sind erhältlich durch Umsetzung von:

(A) 15 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% einer oder mehrerer strahlenhärtbarer Verbindungen auf (Meth)Acrylatbasis mit OH-Zahlen von 40 bis 700 mg KOH/g,

(B) 15 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 35 Gew.-% eines oder mehrerer Polyole mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol,

- (C) 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Polyole mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol,
- (D) 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% mindestens einer im Sinne der Isocyanatreaktion mono- und/oder difunktionellen Verbindung, die zusätzlich anionische Gruppen bzw. in anionische Gruppen umwandelbare funktionelle Gruppen enthält,
- (E) 24 bis 69 Gew.-%, bevorzugt 34 bis 55 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanate,

10 sowie anschließender Kettenverlängerung bzw. Vernetzung des resultierenden Produktes aus (A) bis (E) mit

- (F) 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten (A) bis (E) eines Gemisches einer oder mehrerer Diamine mit einem Polyamin der Funktionalität größer als 2,

wobei mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-% der Komponente (F) aus Polyamin der Funktionalität größer als 2 besteht.

20 Strahlenhärtbare, aber wässrige Dispersionen ähnlicher Zusammensetzung sind aus der Lackindustrie bekannt. In der DE-A-195 25 489 bzw. DE-A-44 34 554 werden beispielsweise Polyester(meth)acrylurethan-Dispersionen auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyester(meth)acrylatpräpolymeren beschrieben. Diese sind erhältlich durch Polyaddition von hydroxylgruppenhaltigen

25 Polyester(meth)acrylatpräpolymeren und gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen mit Polyisocyanaten sowie anschließender Umsetzung mit mehrfachfunktionellen Aminen. Diese wässrigen Dispersionen bilden bei der Trocknung Filme und somit keine festen Partikel, die als Füllstoff verwendet werden können.

30

Überraschenderweise wurde jedoch gefunden, dass durch eine Umsetzung der oben

genannten Komponenten (A) bis (E) mit anschließender Vernetzung durch die Komponente (F), die erfindungsgemäßen Füllstoffe nach Abziehen des Lösungsmittels erhalten werden. Besonders vorteilhaft ist hierbei, dass nach der Vernetzung mit (F) die Füllstoffe ohne zusätzliche Aufarbeitungsschritte erhalten werden können.

Bei der Komponente (A) handelt es sich um strahlenhärtbare Verbindungen auf (Meth)Acrylatbasis, die gemäß DIN 53 240 OH-Zahlen von 40 bis 700 mg KOH/g aufweisen. Die Bezeichnung (Meth)Acrylat wird in dieser Schrift stellvertretend für Methacrylat und/oder Acrylat eingesetzt.

Geeignete Komponenten (A) sind beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Polyester(meth)acrylatpräpolymere, wie sie in der US-A-4 206 205, DE-OS-40 40 290, DE-OS-33 16 592, DE-OS-37 04 098 und in „UV & EB Curing Formulations for Printing Inks Coatings and Paints“, ed. R. Holman and P. Oldring, published by SITA Technology, London (England) 1988, S. 36 f. beschrieben werden. Alternativ können auch hydroxylgruppenhaltige Polyepoxy(meth)acrylatpräpolymere, die durch Umsetzung von Polyepoxiden mit (Meth)acrylsäure zugänglich sind, und/oder hydroxylgruppenhaltige Polyurethan(meth)acrylatpräpolymere eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von hydroxylgruppenhaltigen Polyepoxy(meth)acrylatpräpolymeren, wie 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)phenylpropan (Bis-GMA), 2,2-Bis-4-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)phenylpropan (Bis-GA) und von hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatestern, wie Glycerinmono(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono(meth)acrylat, oder Pentaerythritdi(meth)acrylat.

Polyole der Komponente (B) weisen ein Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol auf und können in linearer oder schwach verzweigter Form vorliegen. Die Polyole können aus den bekannten chemischen Klassen polymerer Polyole, die in Polyurethansynthesen bzw. -formulierungen eingesetzt werden, entnommen sein. Beispielhaft zu nennen sind Polyester-, Polyesteramid-, Polyether-, Polythioether-,

Polycarbonat-, Polyacetal-, Polyolefin-, Polysiloxan- und Poly(meth)acrylatpolyole.

Bei den Polyesterpolyolen handelt es sich um Umsetzungsprodukte von niedermolekularen Polyolen mit niedermolekularen Polycarbonsäuren.

5

Geeignete niedermolekulare Polyole bzw. Polyolgemische sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, Dipropylenglykol. Als höherfunktionelle Polyole, die anteilig mitverwendet werden können, um Verzweigungen in das Polyesteremolekül einzubringen, sind  
10 beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit geeignet. Besonders bevorzugt sind 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol und Trimethylolpropan.

15

Die niedermolekularen Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch entsprechende Polycarbonsäureanhydride oder Polycarbonsäureester mit niederen Alkoholen eingesetzt werden. Beispielhaft seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid,  
20 Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Terephthalsäuredimethylester. Besonders bevorzugt ist Adipinsäure.

25

Geeignete Polyesterpolyole sind unter der Bezeichnung „Desmophen“ von der Firma Bayer erhältlich.

Polyester, die durch Polymerisation von Lactonen, wie Caprolacton, in Verbindung mit einem Polyol zugänglich sind, können ebenfalls eingesetzt werden. Polyesteramidpolyole können durch anteilige Verwendung von Aminoalkoholen, wie Ethanolamin, im Polyesterbildungsgemisch erhalten werden.

30

Einsetzbare Polyetherpolyole umfassen Produkte, die durch Polymerisation eines



cyclischen Oxids, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetrahydrofuran, oder durch Addition eines oder mehrerer dieser Oxide an polyfunktionelle Initiatoren, wie Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandimethanol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Bisphenol A zugänglich sind.

- 5 Besonders geeignete Polyetherpolyole sind Polyoxypropylendiole und -triole, Poly(oxyethylen-oxypropylen)diole und -triole, die durch gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Addition von Ethylen- und Propylenoxid an geeignete Initiatoren erhalten werden, sowie Polytetramethylenetherglykole, die durch Polymerisation von Tetrahydrofuran entstehen.

10

Verwendbare Polythioetherpolyole sind u.a. Produkte, die durch Kondensation von Thiodiglykol alleine oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminoalkoholen oder Aminocarbonsäuren erhalten werden.

15

Einsetzbare Polycarbonatpolyole sind u.a. Produkte, die durch Umsetzung von Diolen, wie 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol oder Tetraethylenglykol, mit Diarylcarbonaten, wie Diphenylcarbonat, oder mit Phosgen resultieren.

20

Geeignete Polyacetalpolyole sind Verbindungen, die durch Umsetzung von Glykolen wie Diethylenglykol, Triethylenglykol oder 1,6-Hexandiol mit Formaldehyd oder durch Polymerisation cyclischer Acetale hergestellt werden können.

25

Geeignete Polyolefinpolyole sind u.a. Butadienhomo- und -copolymere mit endständigen Hydroxylgruppen.

Geeignete Polysiloxanpolyole werden beispielsweise unter der Bezeichnung „Tegomer HSi“ von der Fa. Goldschmidt vertrieben.

30

Geeignete Poly(meth)acrylatpolyole sind beispielsweise unter der Bezeichnung „Tegodiol“ bei der Fa. Tego erhältlich.

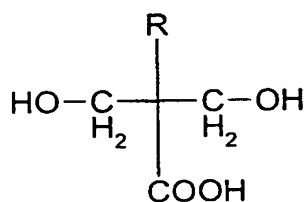
Als Komponente (B) besonders bevorzugt sind Polyesterpolyole und Polycarbonatpolyole mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol und insbesondere mit einem Molekulargewicht von 500 bis 3000 g/mol. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter der Bezeichnung „Placel“ von der Firma Daicel kommerziell erhältlich.

Als Polyole der Komponente (C) mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol sind folgende geeignet: aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder heterocyclische Verbindungen, wie sie im wesentlichen bei der Komponente (B) im Rahmen der Beschreibung zum Aufbau der Polyesterpolyole bereits genannt wurden. Besonders bevorzugte Polyole der Komponente (C) sind Neopentylglykol und Trimethylolpropan.

Bei der Komponente (D) handelt es sich beispielsweise um mindestens eine Hydroxycarbonsäure und/oder Aminocarbonsäure und/oder Aminosulfonsäure und/oder Hydroxysulfonsäure. Diese Verbindungen werden über die gegenüber den Isocyanaten der Komponente (E) reaktiven Amino- und/oder Hydroxygruppen in das Präpolymer, welches aus den Komponenten (A) bis (E) letztlich resultiert, eingebaut. Durch Neutralisation der Carboxylgruppen und/oder Sulfonsäuregruppen mit organischen und/oder anorganischen Basen erhalten die Verbindungen der Komponente (D) dispergierend wirkende Eigenschaften.

Exemplarisch seien als Vertreter der Komponente (D) genannt: Äpfelsäure, Glykolsäure, Glycin, Taurin, Aminocaprinsäure, 2-Amino-ethylaminosulfonsäure. Zu den bevorzugten Vertretern der Komponente (D) gehören 2,2-Bis(hydroxymethyl)-alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 8 Kohlenstoffatomen gemäß der allgemeinen Formel (1):

- 9 -



(1)

in welcher R für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1 bis 7 C-  
 5 Atomen steht. Ganz besonders bevorzugte Aufbaukomponente (D) ist 2,2-Dimethylolpropionsäure.

Polyisocyanate, die als Komponente (E) geeignet sind, sind aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Natur.

10 Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind: 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Tetramethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,6- und 2,4-Toluoldiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4'- und 4,4'-  
 15 Diphenylmethandiisocyanat. Es ist selbstverständlich auch möglich, die in der Polyurethanchemie an sich bekannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder auch an sich bekannte modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen-, Allophanatgruppen-, Isocyanuratgruppen-, Urethangruppen- und/oder Biuretgruppenaufweisende Polyisocyanate einzusetzen bzw. anteilig mitzuverwenden. Besonders  
 20 bevorzugte Isocyanate sind cycloaliphatische Isocyanate, wie Isophorondiisocyanat und 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Die Komponenten (A) bis (E) werden in einem Reaktor vorgelegt oder einzeln  
 zudosiert und unter wasserfreien Bedingungen in einem Temperaturbereich von 30°C  
 25 bis 130°C zu einem NCO-haltigen Präpolymeren umgesetzt. Das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen beträgt 1,1 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt 1,5 : 1 bis 2 : 1. Bei der Berechnung des Äquivalentverhältnisses werden Carboxylgruppen, die beispielsweise durch

Mitverwendung von 2,2-Dimethylolpropionsäure in das Präpolymer eingebracht werden, nicht berücksichtigt. Die Isocyanatpolyadditionsreaktion kann in Gegenwart von in der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren, wie Organo-Zinn-Verbindungen, erfolgen. Weiterhin kann vor, während oder nach der  
5 Präpolymerherstellung ein organisches Lösungsmittel verwendet werden, um die Viskosität zu kontrollieren.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Aceton, 2-Butanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Ethylacetat, Alkylether von  
10 Ethylen- und Propylenglykol und aromatische Kohlenwasserstoffe. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von wassermischbaren, niedrigsiedenden Lösungsmitteln, wie Aceton, die aus den hergestellten Polyurethanpolyhamstoff-Dispersionen durch Destillation entfernt werden können.

15 Vor der Dispergierung des aus den Komponenten (A) bis (E) hergestellten Präpolymeren in Wasser und der Kettenverlängerung bzw. Vernetzung mit der Komponente (F) werden die im Präpolymeren vorliegenden potentiellen ionischen Gruppen beispielsweise durch Neutralisation in ionische Gruppen umgewandelt. Zur Neutralisation werden, insbesondere bei der Verwendung von Carboxylgruppen  
20 aufweisenden Aufbaukomponenten (D), bevorzugt tertiäre Amine eingesetzt. Derartige tertiäre Amine sind beispielsweise Triethylamin, Tri-n-butylamin, N-Methymorpholin, N,N-Dimethylethanolamin, N-Methylpiperidin, N-Methylpiperazin und Triethanolamin. Auch die Verwendung von anorganischen Basen, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid als Neutralisationsmittel ist, wenn auch weniger  
25 bevorzugt, möglich. Es ist auch möglich, die Komponente (D) bereits in neutralisierter Form bei der Präpolymerherstellung einzusetzen.

Durch die Neutralisation der potentiellen ionischen Gruppen wird die Bildung stabiler wässriger Dispersionen gewährleistet. Im allgemeinen werden mindestens 80 %,   
30 bevorzugt jedoch 100 % der potentiellen ionischen Gruppen durch Neutralisation in ionische Gruppen überführt. Die Neutralisationsreaktion erfolgt dabei in der Regel bei

Temperaturen von unter 100°C und bevorzugt im Temperaturbereich von 30 bis 80°C.

Die Überführung der neutralisierten NCO-haltigen Präpolymeren in wässrige Dispersionen erfolgt nach den in der Polyurethanchemie bekannten Methoden. Eine Möglichkeit besteht in der Zugabe des Dispergierwassers, welches die Komponente (F) enthält, zum Präpolymeren. Bei diesem Verfahren bildet das organische Präpolymer zunächst die kontinuierliche Phase. Bei weiterer Zugabe von Wasser findet eine Phasenumkehr statt und das Wasser wird zur kontinuierlichen Phase.

Bei einer anderen Möglichkeit der Dispergierung wird das neutralisierte Präpolymer zum Dispergierwasser gegeben. Die Komponente (F) kann dabei im Dispergierwasser vorgelegt sein oder alternativ erst nach der Dispergierung des Präpolymeren zugesetzt werden.

Der Dispergierschritt erfolgt bevorzugt in einem Temperaturbereich von 20 bis 40°C. Dabei kann die Dispergierbarkeit der Präpolymeren in Wasser durch den zusätzlichen Einsatz von externen Emulgatoren verbessert werden. Als externe Emulgatoren sind beispielsweise Alkylsulfate, beispielsweise mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Aryl- und Alkylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und 1 bis 40 Ethylenoxid-(EO-) bzw. Propylenoxid-(PO-)Einheiten geeignet.

Weiterhin können verwendet werden:

- Sulfonate, beispielsweise Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 4 bis 15 C-Atomen, wobei die Alkohole oder Alkylphenole auch mit 1 bis 40 EO-Einheiten ethoxyliert sein können,
- Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren, besonders mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest,

- Phosphorsäureteilester und deren Alkali- und Ammoniumsalze, beispielsweise Alkyl- und Alkarylphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im organischen Rest,
- Alkylether- bzw. Alkyletherphosphate mit 8 bis 20 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkarylrest und 1 bis 40 EO-Einheiten,
- 5 • Alkylpolyglykoether mit 2 bis 40 EO-Einheiten und Alkylresten von 4 bis 20 C-Atomen,
- Alkylarylpolyglykoether mit 2 bis 40 EO-Einheiten und 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl- und Arylresten,
- Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymere mit 8 bis 40 EO- bzw. PO-  
10 Einheiten,
- Fettsäurepolyglykolester mit 6 bis 24 C-Atomen und 2 bis 40 EO-Einheiten und
- Alkylpolyglykoside.

Die Alkylreste können beispielsweise jeweils verzweigter, unverzweigter oder  
15 cyclischer Natur sein oder eine Mischung dieser Merkmale aufweisen.

Komponente (F) beschreibt Gemische aus einem oder mehreren Diaminen mit einem oder mehreren Polyaminen der Funktionalität größer als 2. Die Diamine führen zu einer Kettenverlängerung und damit zu einem Molekulargewichtsaufbau des  
20 Präpolymeren, während das Polyamin mit der Funktionalität größer als 2 eine Vernetzung der Molekülstruktur bewirkt. Die Umsetzung des Präpolymeren mit den Bestandteilen der Komponente (F) findet im wässrigen Medium statt. Daher weisen die Verbindungen der Komponente (F) bevorzugt im Vergleich zu Wasser eine höhere Reaktivität gegenüber Isocyanatgruppen auf. Die Menge an zu verwendender  
25 Komponente (F) hängt von den noch vorhandenen, nicht umgesetzten Isocyanatgruppen des Präpolymeren ab. Die Bestimmung des Isocyanatgehalts des Präpolymeren erfolgt gemäß DIN 53 185.

Als geeignete Diamine seien exemplarisch genannt: 1,2-Diaminoethan, 1,6-  
30 Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminoethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan

und/oder 1,2-Propylendiamin. Als Kettenverlängerer geeignet sind auch Hydrazin, Aminosäurehydrazide, Bishydrazide und Bis-semicarbazide. Besonders bevorzugtes Diamin ist 1,2-Diaminoethan.

- 5 Beispiele für Polyamine mit einer Funktionalität größer als 2 sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Polyethylenimine und Melamin. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Diethylentriamin.

10 In der Lösung liegt der erfindungsgemäße Füllstoff beispielsweise in einer Konzentration von 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 25 und 45 Gew.-%, dispergiert vor. Der reine Füllstoff kann durch Abziehen des Lösungsmittels, beispielsweise mittels Vakuum oder auch durch Sprühtrocknung erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit den Füllstoff aus der wässrigen Dispersion zu isolieren, besteht durch Koagulation der Dispersion mittels Salzzugabe oder durch Zugabe von  
15 polaren Lösungsmitteln. Besonders bevorzugt ist die Sprühtrocknung, da die erfindungsgemäßen Füllstoffe bei diesem Verfahren in einer kleinen Korngröße anfallen und direkt in weiteren Formulierungen verwendet werden können.

20 Die erfindungsgemäßen Füllstoffe eignen sich besonders zur Herstellung von Dentalmassen. Bevorzugt enthalten derartige Formulierungen folgende Komponenten:

- (K1) 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% erfindungsgemäßen Füllstoff,  
(K2) 10 bis 98,9 Gew.-%, insbesondere 14 bis 94,9 Gew.-% ein oder mehrere  
25 ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Monomere auf Basis di- oder mehrfunktioneller (Meth)acrylate,  
(K3) 0 bis 75 Gew.-%, insbesondere 0 bis 50 Gew.-% übliche Füllstoffe,  
(K4) 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% Initiatoren und gegebenenfalls Aktivatoren,  
30 (K5) 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% Additive, gegebenenfalls Pigmente, Thixotropiehilfsmittel, Weichmacher.

Die aus den erfindungsgemäßen Füllstoffen formulierten Massen zeichnen sich durch besonders gute mechanische Eigenschaften sowie erheblichen Handlingsvorteilen aus. So sind sie aufgrund der guten Zähelastizität besonders hart, aber gleichzeitig flexibel. Die reaktiven (Meth)Acrylatgruppen ermöglichen ein Einbinden der Füllstoffe in die Matrix der Formulierung. Durch die hohen Molmassen sind die Füllstoffe maximal biokompatibel und weisen keinerlei toxikologisch bedenkliche Eigenschaften auf. Bei geeigneter Wahl der Edukte verbrennen die Formulierungen nahezu aschefrei.

Als Komponente (K2) werden mindestens bifunktionelle Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester eingesetzt. Diese können monomere und polymere Acrylate und Methacrylate beinhalten. Vorteilhaft verwendet werden können beispielsweise die langkettigen Monomere der US-A-3 066 112 auf der Basis von Bisphenol-A und Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandene Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenol-A-diethyloxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin Verwendung finden können die oligo-ethoxylierten und oligo-propoxylierten Bisphenol-A-diacryl- und -dimethacrylsäureester.

Gut geeignet sind weiter die Acrylsäure- und Methacrylsäureester mindestens bifunktionaler aliphatischer Alkohole, beispielsweise Triethylenglykol-di(meth)-acrylat, Ethylenglykol-di(meth)-acrylat, Hexandiol-di(meth)-acrylat und Trimethylolpropan-tri(meth)-acrylat.

Besonders geeignet sind auch die in der DE-C-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans und die Diacryl- und Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decans.



Gut geeignete Monomere sind auch die in der EP-A-0 235 826 beschriebenen Methacrylsäureester, beispielsweise Triglykolsäurebis[3(4)-methacryloxymethyl-8(9)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decylmethylester].

- 5 Selbstverständlich können auch Gemische aus Monomeren und/oder aus hieraus hergestellten ungesättigten Polymeren verwendet werden.

Übliche Füllstoffe gemäß Komponente (K3) können anorganische Füllstoffe sein, beispielsweise Quarz, gemahlene Gläser, nicht wasserlösliche Fluoride, wie CaF<sub>2</sub>,  
10 Kieselgele sowie Kieselsäure, insbesondere pyrogene Kieselsäure oder deren Granulate, sein. Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, diese Füllstoffe sowie gegebenenfalls röntgenopake Zusatzstoffe zu hydrophobieren. In einer bevorzugten Ausführungsform sind sämtliche eingesetzten anorganischen Füllstoffe silanisiert, vorzugsweise mit Trimethoxymethacryloxypropylsilan. Die  
15 Menge des eingesetzten Silans beträgt üblicherweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf anorganische Füllstoffe, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf anorganische Füllstoffe. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxymethacryloxypropylsilan. Die maximale mittlere Korngröße der anorganischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise 15 µm, insbesondere 8  
20 µm. Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von < 3 µm eingesetzt.

Auch fluoridauslösende Füllstoffe, beispielsweise komplexe anorganische Fluoride aus der DE-A-44 45 266 sind verwendbar.

25 Desweiteren können auch übliche perlförmige Polymere und Copolymere auf Basis von Methylmethacrylat eingesetzt werden, die beispielsweise bei der Fa. Röhm unter der Bezeichnung „Plexidon“ oder „Plex“ erhältlich sind.

- 30 Unter Initiatoren der Komponente (K4) sind Initiatorsysteme, die die radikalische Polymerisation der mindestens bifunktionellen Monomeren bewirken, beispielsweise

Photoinitiatoren oder sogenannte Redoxinitiatorsysteme, aber auch thermische Initiatoren, zu verstehen.

Als Photoinitiatoren eignen sich beispielsweise  $\alpha$ -Diketone, wie Campherchinon, in  
5 Verbindung mit sekundären und tertiären Aminen, oder Mono- und  
Bisacylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid und Bis-  
(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenyl-phosphinoxid. Es eignen sich aber auch andere  
Verbindungen dieses Typs, wie sie in den europäischen  
Patentveröffentlichungsschriften EP-A-0 073 413, EP-A-0 007 508, EP-A-0 047 902,  
10 EP-A-0 057 474 und EP-A-0 184 095 beschrieben sind.

Als Redoxinitiatorsysteme eignen sich organische Peroxidverbindungen zusammen  
mit sogenannten Aktivatoren. Als organische Peroxidverbindungen kommen dabei  
insbesondere Verbindungen wie Lauroylperoxid, Benzoylperoxid sowie p-  
15 Chlorbenzoylperoxid und p-Methylbenzoylperoxid in Betracht.

Als Aktivatoren eignen sich beispielsweise tertiäre aromatische Amine, wie die aus  
der US-A-3 541 068 bekannten N,N-Bis-(hydroxyalkyl)-3,5-xylidine sowie die aus der  
DE-A-26 58 530 bekannten N,N-Bis-(hydroxyalkyl)-3,5-di-t-butylaniline, insbesondere  
20 N,N-Bis-( $\beta$ -oxybutyl)-3,5-di-t-butylanilin sowie N,N-Bis-(hydroxyalkyl)-3,4,5-  
trimethylaniline.

Gut geeignete Aktivatoren sind auch die in der DE-B-14 95 520 beschriebenen  
Barbitursäuren und Barbitursäurederivate sowie die in der EP-A-0 059 451  
25 beschriebenen Malonylsulfamide. Bevorzugte Malonylsulfamide sind 2,6-Dimethyl-4-  
isobutylmalonylsulfamid, 2,6-Diisobutyl-4-propylmalonylsulfamid, 2,6-Dibutyl-4-  
propylmalonylsulfamid, 2,6-Dimethyl-4-ethylmalonylsulfamid sowie 2,6-Dioctyl-4-  
isobutylmalonylsulfamid.

30 Zur weiteren Beschleunigung wird die Polymerisation hierbei vorzugsweise in  
Gegenwart von Schwermetallverbindungen und ionogenem Halogen oder

Pseudohalogen durchgeführt. Als Schwermetall ist Kupfer, als Halogenid das Chloridion besonders geeignet. Das Schwermetall wird geeigneterweise in Form löslicher organischer Verbindungen eingesetzt. Ebenso werden die Halogenid- und Pseudohalogenidionen geeigneterweise in Form von löslichen Salzen eingesetzt, beispielsweise genannt seien die löslichen Aminhydrochloride sowie quartäre Ammoniumchloridverbindungen.

Wenn die erfindungsgemäßen Dentalmassen als Komponente (K4) ein Redoxinitiatorsystem aus organischem Peroxid und Aktivator enthalten, so sind vorzugsweise Peroxid und Aktivator in räumlich voneinander getrennten Teilen der erfindungsgemäßen Dentalmasse vorhanden, die erst unmittelbar vor der Anwendung der erfindungsgemäßen Dentalmasse homogen miteinander vermischt werden. Enthält die erfindungsgemäße Dentalmasse als (K4) nebeneinander organisches Peroxid, Kupferverbindung, Halogenid und Malonylsulfamid und/oder Barbitursäure, so ist es insbesondere sinnvoll, dass organisches Peroxid, Malonylsulfamid und/oder Barbitursäure und die Kombination Kupferverbindung/Halogenid in drei räumlich voneinander getrennten Bestandteilen vorliegen. Beispielsweise können die Kombination Kupferverbindung/Halogenid, polymerisierbare Monomere sowie Füllstoffe zu einer Paste verknetet sein und die anderen Komponenten in oben beschriebener Weise jeweils mit einer geringen Menge an Füllstoffen oder insbesondere Thixotropie-Hilfsmitteln, wie silanisierter Kieselsäure, und einem Weichmacher, beispielsweise Phthalat, zu zwei separaten Pasten verknetet sein. Andererseits können die polymerisierbaren Monomeren auch zusammen mit organischem Peroxid und Füllern vorliegen.

Als Komponente (K5) können beispielsweise zur Erhöhung der Flexibilität der Massen lösliche organische Polymere eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Polyvinylacetat sowie die Copolymeren auf Basis Vinylchlorid/Vinylacetat, Vinylchlorid/Vinylisobutylether und Vinylacetat/Maleinsäuredibutylether. Gut geeignet als zusätzliche Weichmacher sind beispielsweise Dibutyl-, Dioctyl- und Dinonylphthalate oder -adipate sowie

höhermolekulare Polyphthalsäureester und Adipinsäureester. Als Thixotropiehilfsmittel können neben pyrogenen Kieselsäuren auch modifizierte Schichtsilikate (Bentonite) oder organische Modifikatoren, beispielsweise auf Basis hydrierter Rizinusölderivate eingesetzt werden.

5 Dentalmaterialien, die die erfindungsgemäßen Füllstoffe enthalten, können beispielsweise Füllungsmaterialien, Zemente, provisorische Kronen- und Brückenmaterialien, Verblendkunststoffe, Prothesenmaterialien, kieferorthopädische Materialien, Kunststoffe zur Fissurenversiegelung, Modellierkunststoffe oder  
10 Modellkunststoffe sein.

Die erfindungsgemäßen Füllstoffe eignen sich auch für den Einsatz in Formulierungen zum Verkleben, Beschichten und Vergießen von Substraten, beispielsweise als Füllstoff für Spachtelmassen oder zur Verbesserungen der  
15 Eigenschaften von Kunststoffen im allgemeinen.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher beschrieben, ohne dass sie durch diese beschränkt werden soll.

Polyurethan-FüllstoffHerstellungsbeispiel 1

Ein mit einem Thermometer, Rückflußkühler und mechanischem Rührer  
5 ausgestattet 2l-3-Halskolben wurde mit 200 g Bis-GMA (Komponente A), 40,2 g  
Dimethylolpropionsäure (Komponente D), 23,1 g 1,6-Hexandiol (Komponente C),  
195,8 g eines Polyesterpolyols (Komponente B) hergestellt aus  
Terephthalsäure/Neopentylglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 g/mol, 420 g  
Aceton, 333 g Isophorondiisocyanat (Komponente E) und 0,1 g Dibutylzinndilaurat  
10 beschickt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden auf 60°C erwärmt, bis der  
Isocyanat-Gehalt auf 3,9 % gefallen war. Der Reaktor wurde auf 20°C gekühlt und  
das Gemisch mit 27,2 g Triethylamin neutralisiert.

Die erhaltene Präpolymerlösung wird bei 23°C unter Rühren in 1152 g entionisiertem  
15 Wasser dispergiert und nachfolgend durch Zugabe von 7,0 g Ethylendiamin  
(Komponente F) und 8,0 g Diethylentriamin (Komponente F) vernetzt. Nach zwanzig  
Stunden hatte die Dispersion einen pH-Wert von 7,7 und einen Feststoffgehalt von  
34,5%.

20 Die Dispersion wurde in dünner Schicht im Trockenschrank bei 40°C getrocknet. Das  
erhaltene Granulat wurde durch Mahlen auf eine Korngrößenverteilung von  
50% < 60 µm, 99% < 200 µm gebracht.

Herstellungsbeispiel 2

Ein mit einem Thermometer, Rückflußkühler und mechanischem Rührer  
ausgestatteter 2l-3-Halskolben wurde mit 200 g Bis-GMA (Komponente A), 40,2 g  
5 Dimethylolpropionsäure (Komponente D), 214,5 g ethoxyliertes Bisphenol-A  
(Komponente B) mit dem Molekulargewicht 550, 356 g Tetrahydrofuran, 333 g  
Isophorondiisocyanat (Komponente E) und 0,1 g Dibutylzinndilaurat beschickt. Das  
Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden auf 60°C erwärmt, bis der Isocyanat-Gehalt auf  
3,5 % gefallen war. Der Reaktor wurde auf 20°C gekühlt und das Gemisch mit 27,2 g  
10 Triethylamin neutralisiert.

Die erhaltene Präpolymerlösung wird bei 23°C unter Rühren in 1296 g entionisiertem  
Wasser dispergiert und nachfolgend durch Zugabe von 9 g Ethylendiamin  
(Komponente F) und 7,8 g Diethylentriamin (Komponente F) vernetzt. Nach zwanzig  
15 Stunden hatte die Dispersion einen pH-Wert von 7,9 und einen Feststoffgehalt von  
33,5%.

Die Dispersion wurde in dünner Schicht im Trockenschrank bei 40°C getrocknet. Das  
erhaltene Granulat wurde durch Mahlen auf eine Korngrößenverteilung von  
20 50% < 60 µm, 99% < 200 µm gebracht.

Zahntechnische ModellmaterialienHerstellungsbeispiel 3

## 1. Herstellung einer Monomerlösung

5

Die in der nachfolgenden Tabelle aufgelisteten Bestandteile werden in einem geeigneten Rotlichtraum in einem Erlenmeyerkolben gerührt, bis eine homogene Lösung erhalten wird.

74,27 g	Bis-GMA stab. mit 200 ppm Hydrochinonmonomethylether (HQME)
18,57 g	Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]-decandiacrylat stab. mit 100 ppm HQME und 180 ppm Jonol
0,40 g	Bis-(2,6-dichlorbenzoyl)-4-n-propylphenyl-phosphinoxid
6,76 g	Poly(phthalsäure-1,6-hexandiolester) mit einer Viskosität von 1200 bis 1300 mPas

## 10 2. Herstellung der Pasten

Unter Verwendung eines Laborkneters werden daraus die nachfolgend beschriebenen Pasten hergestellt. Die Füllstoffzugaben erfolgen sukzessive, nach jeder Teilzugabe wird bis zur Homogenität unter reduziertem Druck (200 mbar) geknetet. Die Knetzeiten betragen zwischen 6 h und 9 h. Die Mengenangaben erfolgen in Gewichtsprozent.

15

	Com-1	Com-2	Com-3	Com-4	Com-5
Monomerlösung	83%	69%	69%	67%	72%
Fällungspolymerisat <sup>#</sup>	17%*	13%	13%	13%	13%
PU-Füllstoff 1		18%			
PU-Füllstoff 2			18%		
Plex-6690-F					15%
Coathylen TB 2957				20%	

\* ein höherer Füllgrad ist nicht zu erreichen

<sup>#</sup> nach Herstellungsbeispiel 3 der EP-0 270 915

20

Die erhaltenen Pasten werden 1 Tag bei 50°C gelagert. Hierbei erfolgt nochmals bei allen Pasten ein gewisser Viskositätsanstieg.

5

Die so hergestellten Pasten weisen nach der Aushärtung (Lichtpolymerisationsgerät Visio beta vario, Fa. ESPE) die nachfolgend aufgelisteten mechanischen Eigenschaften auf:

	Com-1	Com-2	Com-3	Com-4	Com-5
Biegefestigkeit [MPa]	48	77	69	35	27
E-Modul [MPa]	1300	2200	1980	990	1020
Kugeldruckhärte [MPa]	79	100	106	43	41

10



Werden die erhaltenen Pasten bei unterschiedlichen Temperaturen eingelagert, so lassen sich folgende Beobachtungen erzielen:

Lagerdauer	Temperatur	Com-1	Com-2	Com-3	Com-4	Com-5
1 Woche	4°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
	23°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
	36°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	Verstrammt
1 Monat	4°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
	23°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	Verstrammt
	36°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	---
6 Monate	4°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	Verstrammt
	23°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	--
	36°C	i.O.	i.O.	i.O.	Klebrig, gummiartig	--
12 Monate	4°C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	--
	23°C	i.O.	i.O.	i.O.	Klebrig, gummiartig	--
	36°C	i.O.	i.O.	i.O.	--	--

Provisorische Kronen und Brückenmaterialien  
Herstellungsbeispiel 4

5    1.    Herstellung einer Katalysatorpaste

Die in der Tabelle aufgelisteten Bestandteile werden in einem Kneteter vermischt, bis eine homogene Paste mit einer Viskosität von 78 Pas erhalten wird. Die Knetzeiten betragen zwischen 4 h und 7,5 h.

10

38,9 g	Acetyliertes Bisphenol-A mit einem Ethoxylierungsgrad von 4
5 g	Poly(phthalsäure-1,6-hexandiolester) mit einer Viskosität von 1200 bis 1300 mPas
51 g	SrAlB-Silikatglas( $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ , silanisiert mit 1% 3-Methacroylpropoxytrimethoxysilan)
4,1 g	Di(4-methylbenzoyl)peroxid
1 g	Pyrogene Kieselsäure

2.    Herstellung der Basispasten

15

Die in Tabelle aufgelisteten Bestandteile werden in einem Kneteter vermischt, bis eine homogene Paste mit einer Viskosität zwischen 8 – 12 Pas erhalten wird. Die Knetzeiten betragen zwischen 2,5 h und 4,5 h. Die Mengenangaben erfolgen in Gewichtsprozent.

	PKB-1	PKB-2
2,2-Bis-(4-di(ethoxy)phenyl)-propandimethacrylat	46,5 %	46,5 %
7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahehexadecan-1,16-dioxydimethacrylat	31 %	31 %
SrAIB-Silikatglas( $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ , silanisiert mit 1% 3-Methacroylpropoxytrimethoxysilan)	18 %	13 %
PU-Füllstoff nach Beispiel 2	0 %	5 %
Pyrogene Kieselsäure	3 %	3 %
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-4-methylanilin	1,5 %	1,5 %

- 5 Die so hergestellten Pasten werden im Verhältnis 4:1 (Basis:Katalysator) vermischt. Die ausgehärteten Formulierungen weisen die nachfolgend aufgelisteten mechanischen Eigenschaften auf:

	PKB-1	PKB-2
Biegefestigkeit [MPa]	73	71
E-Modul [MPa]	1300	1420
Schlagzähigkeit [mJ/mm <sup>2</sup> ]	3,23	5,18

Patentansprüche

1. Füllstoff für Kunststoff-Formulierungen auf Polyurethanbasis, erhältlich durch Umsetzung von:

- 5 (A) 15 bis 35 Gew.-% einer oder mehrerer strahlenhärtbarer Verbindungen auf (Meth)Acrylatbasis mit OH-Zahlen von 40 bis 700 mg KOH/g
- (B) 15 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Polyole mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol
- 10 (C) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Polyole mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol
- (D) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einer im Sinne der Isocyanatreaktion mono- und/oder difunktionellen Verbindung, die zusätzlich anionische Gruppen bzw. in anionische Gruppen umwandelbare funktionelle Gruppen enthält
- 15 (E) 24 bis 69 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanate

sowie anschließender Kettenverlängerung bzw. Vernetzung des resultierenden Produktes aus (A) bis (E) mit

- 20 (F) 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten (A) bis (E), eines Gemisches mindestens eines Diamins mit einem Polyamin der Funktionalität größer als 2,

25 wobei mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt 50 Gew.-% der Komponente (F) aus Polyamin der Funktionalität größer als 2 besteht.

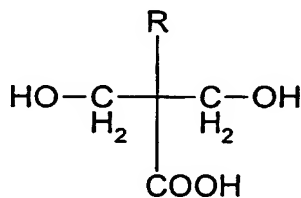
2. Füllstoff nach Anspruch 1, wobei die Komponenten (A) bis (F) wie folgt definiert sind:

(A) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: hydroxylgruppenhaltige  
 5 Polyester(meth)acrylatpräpolymere, hydroxylgruppenhaltige  
 Polyepoxy(meth)acrylatpräpolymere, hydroxylgruppenhaltige  
 Polyurethan(meth)acrylatpräpolymere, hydroxylgruppenhaltige  
 (Meth)Acrylatester,

(B) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Polyester-,  
 10 Polyesteramide-, Polyether-, Polythioether-, Polycarbonat-, Polyacetal-,  
 Polyolefin-, Polysiloxan- und Poly(meth)acrylatpolyole,

(C) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Ethylenglykol,  
 Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol,  
 Triethylenglykol, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan,  
 15 Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit,

(D) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Äpfelsäure, Glykolsäure,  
 Glycin, Taurin, Aminocaprinsäure, 2-Amino-ethylaminosulfonsäure, 2,2-  
 Bis(hydroxymethyl)-alkanmonocarbonsäuren mit insgesamt 5 bis 8  
 Kohlenstoffatomen gemäß der allgemeinen Formel (1):



(1)

in welcher R für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest mit 1  
 bis 7 C-Atomen steht,

(E) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: 1,6-  
 25 Hexamethyldiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat,  
 Isophorondiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 1,4-  
 Phenylendiisocyanat, 2,6- und 2,4-Toluoldiisocyanat, 1,5-

Naphthylendiisocyanat, 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, höherfunktionellen Polyisocyanate oder modifizierte Isocyanate wie Carbodiimidgruppen-, Allophanatgruppen-, Isocyanuratgruppen- und/oder Biuretgruppen-aufweisenden Polyisocyanate,

5 (F) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: 1,2-Diaminoethan, 1,6-Diaminohexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminoethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Propylendiamin, Hydrazin, Aminosäurehydrazide, Bishydrazide, Bis-semicarbazide und Polyamine mit einer Funktionalität  
10 größer als 2.

3. Füllstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Komponenten (A) bis (F) wie folgt definiert sind:

15 (A) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: 2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)phenylpropan, 2,2-Bis-4-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)phenylpropan, Glycerinmonoacrylat, Glycerinmonomethacrylat, Trimethylolpropanmonoacrylat, Trimethylolpropanmonomethacrylat, Pentaerythritdiacrylat,  
20 Pentaerythritdimethacrylat,

(B) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Polyester- und Polycarbonatdiole,

(C) eine oder mehrere der folgenden Verbindungen: Neopentylglykol, Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol,

25 (D) 2,2-Dimethylolpropionsäure,

(E) Isophorondiisocyanat und/oder 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat,

(F) als Diamin: 1,2-Diaminoethan; als Polyamin mit einer Funktionalität größer als 2: Diethylentriamin.

4. Verwendung der Füllstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Dentalmassen.

5. Verwendung der Füllstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Füllungsmaterialien, Zementen, provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien, Verblendkunststoffen, Prothesenmaterialien, kieferorthopädischen Materialien, Kunststoffen zur Fissurenversiegelung, Modellierkunststoffen und Modellkunststoffen.

6. Verwendung der Füllstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Formulierungen zum Beschichten, Verkleben oder Vergießen von Substraten.

7. Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen für Kunststoff-Formulierungen auf Polyurethanbasis, wobei folgende Schritte umfasst sind:

(1) Umsetzung einer Mischung von:

(A) 15 bis 35 Gew.-% einer oder mehrerer strahlenhärtbarer Verbindungen auf (Meth)Acrylatbasis mit OH-Zahlen von 40 bis 700 mg KOH/g;

(B) 15 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Polyole mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol;

(C) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Polyole mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol;

(D) 1 bis 10 Gew.-% mindestens einer im Sinne der Isocyanatreaktion mono- und/oder difunktionellen Verbindung, die zusätzlich anionische Gruppen bzw. in anionische Gruppen umwandelbare funktionelle Gruppen enthält;

(E) 24 bis 69 Gew.-% eines oder mehrerer Polyisocyanate; zu Präpolymeren;

(2) Neutralisation der in den Präpolymeren vorliegenden potentiellen ionischen Gruppen;

(3) Dispergierung in Wasser sowie Kettenverlängerung bzw. Vernetzung mit:

(F) 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten (A) bis (E), eines Gemisches mindestens eines Diamins mit einem Polyamin der Funktionalität größer als 2, wobei mindestens 30 Gew.-% der Komponente (F) aus Polyamin der Funktionalität größer als 2 besteht;

(4) Aufarbeitung.

8. Füllstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 3 enthaltende Massen, umfassend:

(K1) 1 bis 40 Gew.-% Füllstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,

(K2) 10 bis 98,9 Gew.-% ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Monomere auf Basis di- oder mehrfunktioneller (Meth)acrylate,

(K3) 0 bis 75 Gew.-% übliche Füllstoffe,

(K4) 0,1 bis 3 Gew.-% Initiatoren und gegebenenfalls Aktivatoren,

(K5) 0 bis 10 Gew.-% Additive, gegebenenfalls Pigmente, Thixotropiehilfsmittel, Weichmacher.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08569

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/12 C08F290/14 A61K6/09 C08G18/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 135 963 A (HAEBERLE KARL ET AL) 4 August 1992 (1992-08-04) example 2	1-3,6,7
A	US 4 553 940 A (KOBLOITZ FRANCIS F ET AL) 19 November 1985 (1985-11-19) column 4, line 24 - line 60 examples 1-3	1,4-6,8
A	EP 0 872 502 A (SYNTHOPOL CHEMIE DR KOCH) 21 October 1998 (1998-10-21) page 3, line 4 -page 5, line 58 examples 1,4	1-3,6,7
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2000

Date of mailing of the international search report

21/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/08569

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 684 081 A (DANNHORN WOLFGANG ET AL)  4 November 1997 (1997-11-04)  cited in the application  column 1, line 58 -column 2, line 36  example 1</p> <p>-----</p>	1-3,6,7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5135963 A	04-08-1992	DE 3911827 A AT 111927 T CA 2013062 A DE 59007186 D EP 0392352 A ES 2058652 T JP 2294320 A	25-10-1990 15-10-1994 11-10-1990 27-10-1994 17-10-1990 01-11-1994 05-12-1990
US 4553940 A	19-11-1985	US 4491453 A AT 19732 T AU 549300 B AU 7464181 A BR 8105517 A CA 1202441 A DE 3174624 D DK 376481 A EP 0047097 A JP 1640082 C JP 3002844 B JP 57077607 A NO 812877 A,B, ZA 8105803 A	01-01-1985 15-05-1986 23-01-1986 04-03-1982 18-05-1982 25-03-1986 19-06-1986 01-03-1982 10-03-1982 18-02-1992 17-01-1991 15-05-1982 01-03-1982 25-08-1982
EP 0872502 A	21-10-1998	DE 19715382 C ES 2121724 T GR 98300078 T	19-11-1998 16-12-1998 30-11-1998
US 5684081 A	04-11-1997	DE 19525489 A EP 0753531 A	16-01-1997 15-01-1997



# INTERNATIONALER RECHTENBERICHT

**Interne Aktenzeichen**

PCT/EP 00/08569

### A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G18/08 C08G18/12 C08F290/14 A61K6/09 C08G18/66

**Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK**

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 135 963 A (HAEBERLE KARL ET AL) 4. August 1992 (1992-08-04) Beispiel 2 ---	1-3,6,7
A	US 4 553 940 A (KOBLOITZ FRANCIS F ET AL) 19. November 1985 (1985-11-19) Spalte 4, Zeile 24 - Zeile 60 Beispiele 1-3 ---	1,4-6,8
A	EP 0 872 502 A (SYNTHOPOL CHEMIE DR KOCH) 21. Oktober 1998 (1998-10-21) Seite 3, Zeile 4 -Seite 5, Zeile 58 Beispiele 1,4 ---	1-3,6,7
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**X** Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

**\*A\*** Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

**\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist**

\* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12. Dezember 2000

21/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 684 081 A (DANNHORN WOLFGANG ET AL)  4. November 1997 (1997-11-04)  in der Anmeldung erwähnt  Spalte 1, Zeile 58 -Spalte 2, Zeile 36  Beispiel 1</p> <p>-----</p>	1-3,6,7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/08569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5135963 A	04-08-1992	DE 3911827 A	25-10-1990
		AT 111927 T	15-10-1994
		CA 2013062 A	11-10-1990
		DE 59007186 D	27-10-1994
		EP 0392352 A	17-10-1990
		ES 2058652 T	01-11-1994
		JP 2294320 A	05-12-1990
US 4553940 A	19-11-1985	US 4491453 A	01-01-1985
		AT 19732 T	15-05-1986
		AU 549300 B	23-01-1986
		AU 7464181 A	04-03-1982
		BR 8105517 A	18-05-1982
		CA 1202441 A	25-03-1986
		DE 3174624 D	19-06-1986
		DK 376481 A	01-03-1982
		EP 0047097 A	10-03-1982
		JP 1640082 C	18-02-1992
		JP 3002844 B	17-01-1991
		JP 57077607 A	15-05-1982
		NO 812877 A,B,	01-03-1982
		ZA 8105803 A	25-08-1982
EP 0872502 A	21-10-1998	DE 19715382 C	19-11-1998
		ES 2121724 T	16-12-1998
		GR 98300078 T	30-11-1998
US 5684081 A	04-11-1997	DE 19525489 A	16-01-1997
		EP 0753531 A	15-01-1997





10/069884  
Translation  
5020

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

7

Applicant's or agent's file reference 33312-PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08569	International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 02 September 1999 (02.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/08,		
Applicant 3M ESPE AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

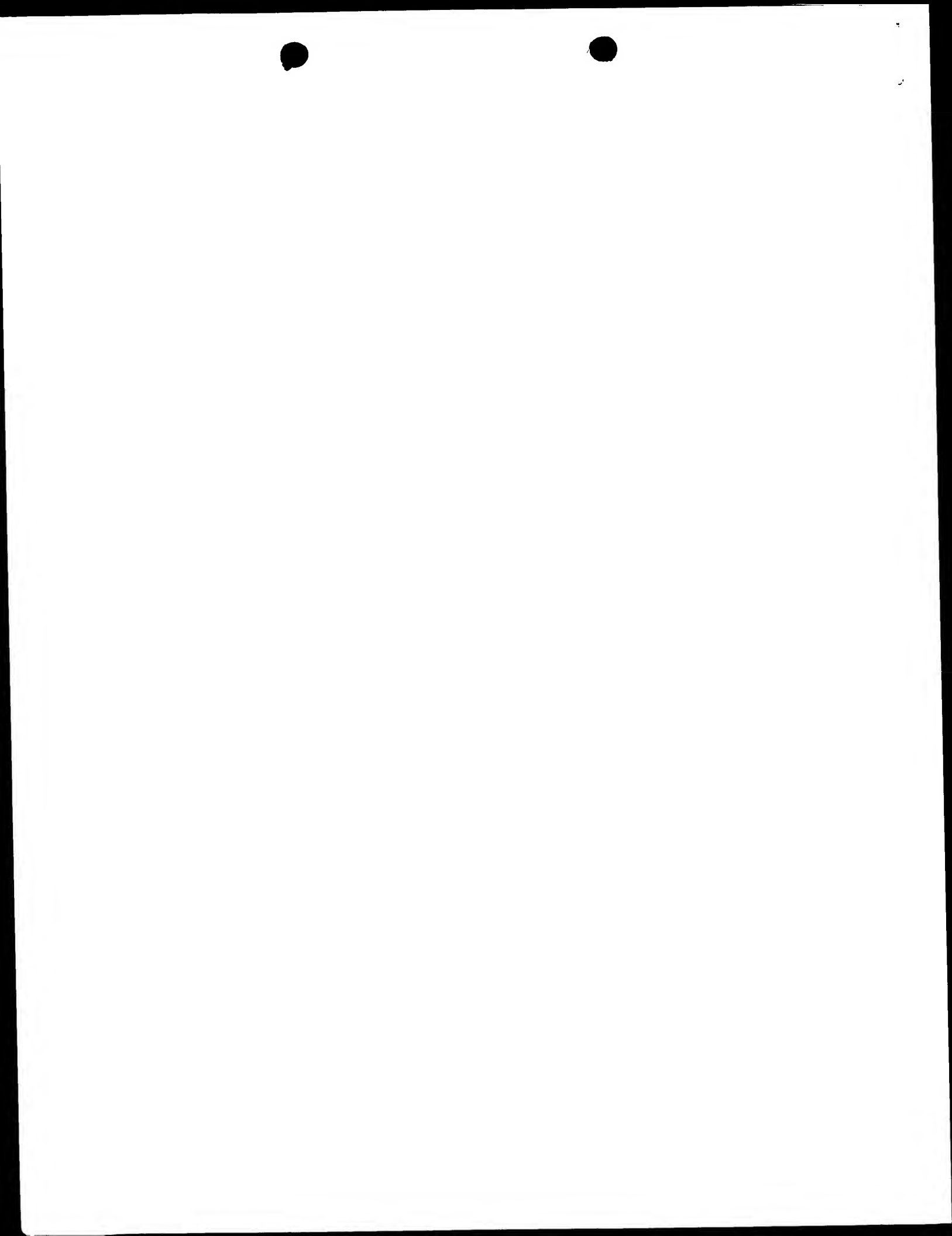
☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 30 March 2001 (30.03.01)	Date of completion of this report 14 August 2001 (14.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08569

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-25, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-8, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08569

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 8	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

This report makes reference to the following document:

D1: EP-A-0-270 915 (mentioned in the application).

**1. Novelty (PCT Article 33(2)):**

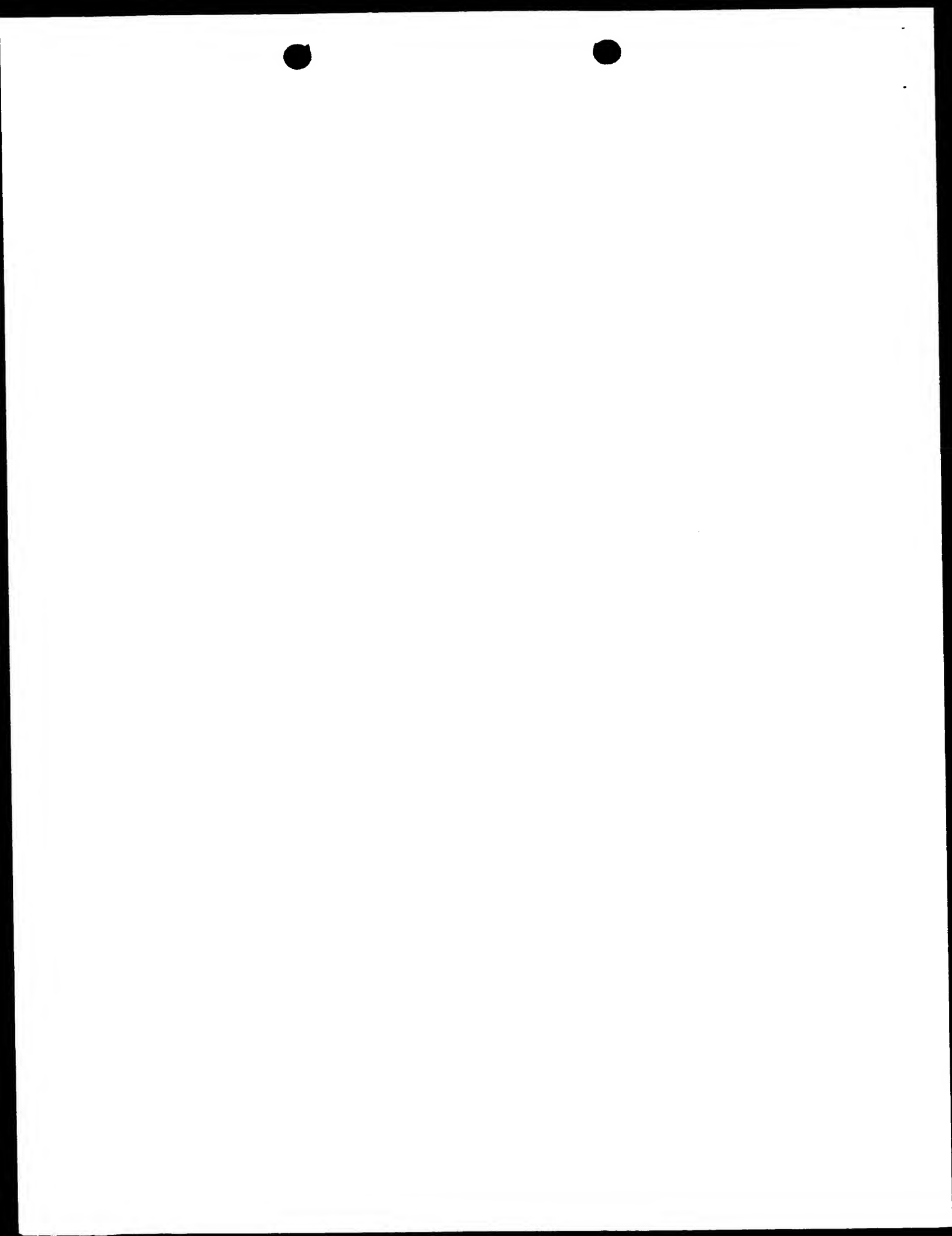
The subjects of the present Claims 1 to 8 are novel in relation to the prior art as cited in the international search report. None of the documents cited therein mentions a filler for dental compounds which can be obtained by reacting

A) 15 to 35 % of at least one OH-group-containing, radiation-curable compound based on (meth)acrylate,

B) 15 to 40 % of at least one polyol with a molecular weight of 500 to 6000,

C) 0 to 15 % of at least one polyol with a molecular weight less than 500,

.../...



(Continuation of V.2)

D) 1 to 10 % of at least one isocyanate-reactive compound which additionally contains anionic groups,

E) 24 to 69 % of at least one polyisocyanate, and

F) 0.5 to 10 % of a mixture of at least 30 % of a polyamine containing more than 2 amino groups with a diamine.

**2. Inventive step (PCT Article 33(3)):**

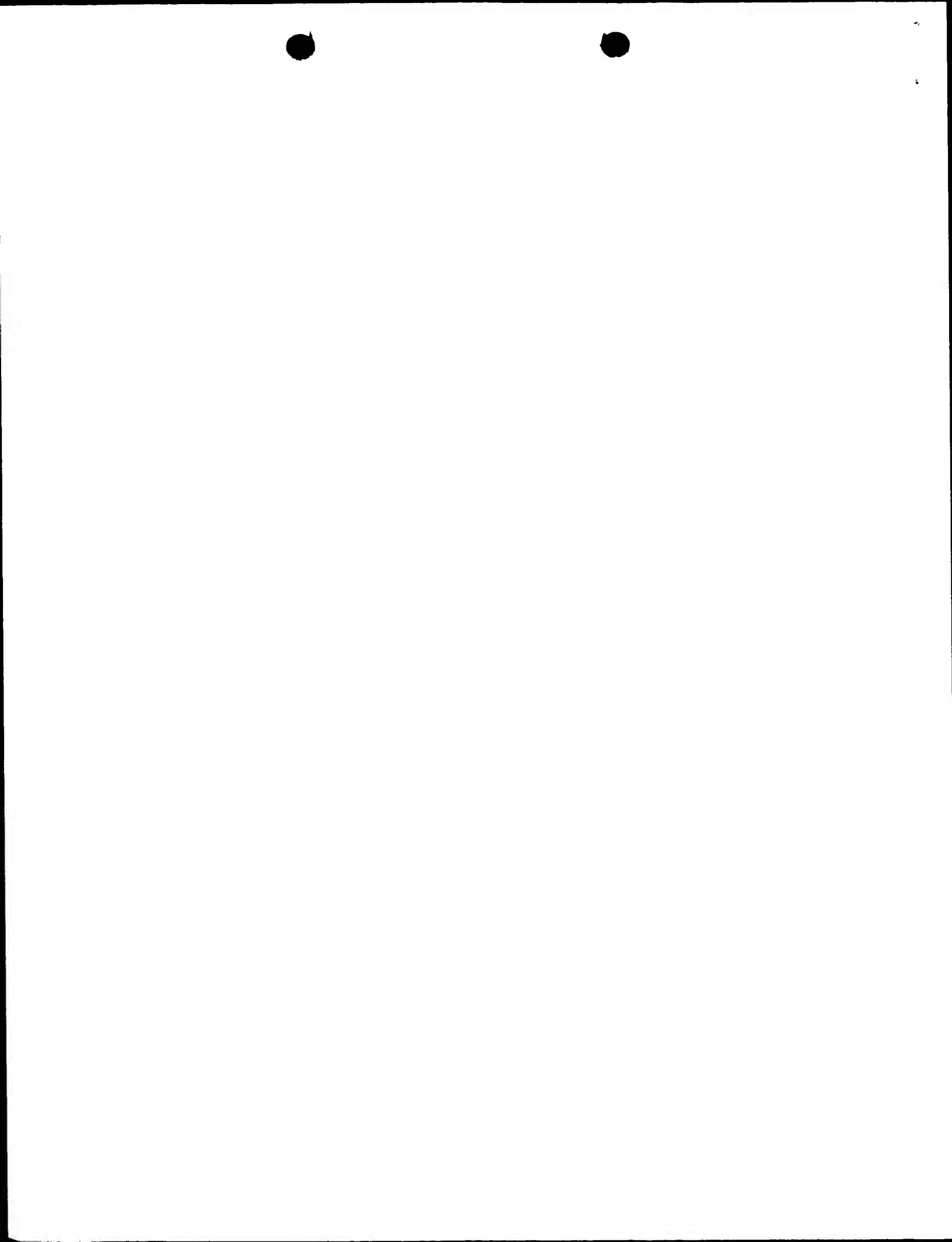
The subjects of the present Claims 1 to 8 also involve an inventive step, because no hint of the claimed method can be derived from D1, which can be regarded as the closest prior art, either alone or in combination with another document cited in the international search report. The reasons are as follows:

D1 discloses a filler for dental compounds which is based on (meth)acrylate.

The filler claimed in the present claims differs from that known from D1 in that it is produced on the basis of polyurethanes.

Compared with the teaching of D1, the object of the present application is to provide a polymer-based filler

.../...





INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/08569

(Continuation of V.2)

for dental compounds which can be well polymerized into the dental resin matrix and which swells so slightly in the monomer matrices that formulations with a stable viscosity even at elevated temperatures and a longer storage life can be obtained.

The applicant has shown in several examples that it was possible to solve the problem of interest with the claimed filler.

Since no other document discloses the claimed substances in the special composition of Claim 1, even for other uses, the subject matter of the application could not have been obvious either. Consequently, the subject matter of the application can be considered to involve an inventive step.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 17 AUG 2001

WIPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

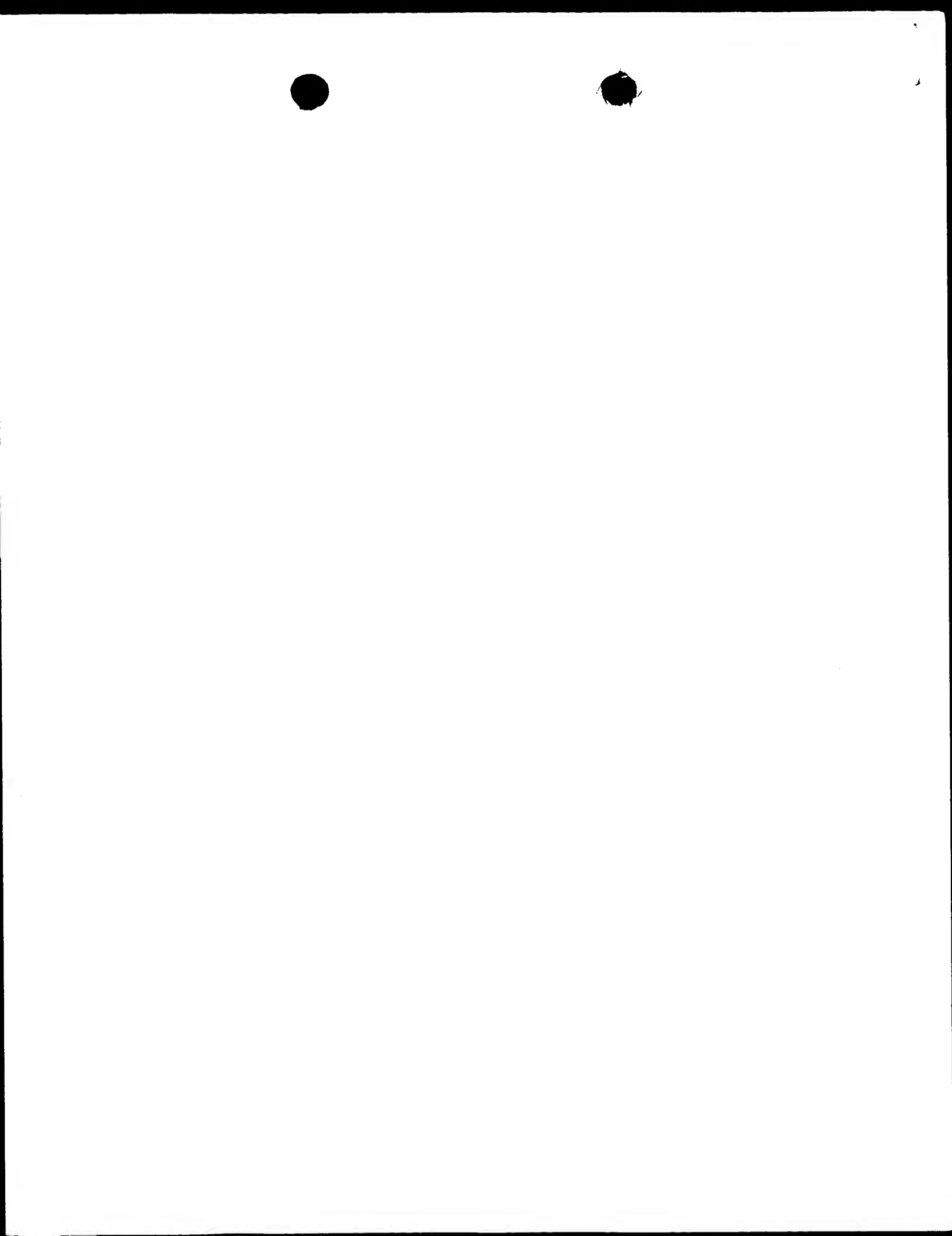
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 33312-PCT	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08569	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 02/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/08		
Anmelder 3M ESPE AG et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  30/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  14.08.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Puttins, U  Tel. Nr. +49 89 2399 8661  



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-25                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-8                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
  - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
  - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
  - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
  - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,              Blatt:



5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt**





**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit und der erfinderischen Tätigkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: EP 0 270 915 A (in der Anmeldung genannt)

**1. Neuheit (Art.33(2) PCT):**

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1 bis 8 ist neu im Vergleich zum Stand der Technik, wie er im Internationalen Recherchenbericht zitiert worden ist. In keinem der dort genannten Dokumente ist nämlich ein Füllstoff für Dentalmassen genannt, der erhältlich ist durch Umsetzung von A) 15 bis 35 % mindestens einer OH-Gruppen haltigen strahlenhärtbaren Verbindung auf (Meth)Acrylatbasis, B) 15 bis 40 % mindestens eines Polyols mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000, C) 0 bis 15 % mindestens eines Polyols mit einem Molekulargewicht von unter 500, D) 1 bis 10 % mindestens einer isocyanatreaktiven Verbindung, die zusätzlich anionische Gruppen enthält, E) 24 bis 69 % mindestens eines Polyisocyanats sowie F) 0,5 bis 10 % eines Gemisches aus mindestens 30 % eines Polyamins mit mehr als 2 Aminogruppen mit einem Diamin.

**2. Erfinderische Tätigkeit (Art.33(3) PCT):**

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1 bis 8 beruht auch auf einer erfinderischen Tätigkeit, da weder in D1, das als nächstliegender Stand der Technik betrachtet werden kann, allein noch in Verbindung mit einem anderen, im Internationalen Recherchenbericht genannten, Dokument aus den folgenden Gründen ein Hinweis auf das beanspruchte Verfahren zu entnehmen ist:



D1 offenbart einen Füllstoff für Dentalmassen aus (Meth)Acrylatbasis.

Der in vorliegenden Ansprüchen beanspruchte Füllstoff unterscheidet sich von demjenigen aus D1 bekannten dadurch, daß er auf Basis von Polyurethanen hergestellt wird.

Im Vergleich zur Lehre aus D1 besteht die Aufgabe in vorliegender Anmeldung darin, einen Füllstoff auf Polymerbasis für Dentalmassen zur Verfügung zu stellen, der sich gut in die Dentalharzmatrix einpolymerisieren läßt und dessen Quellverhalten in den Monomermatrices so gering ist, daß sich Formulierungen mit einem stabilen Viskositätsverhalten auch bei erhöhter Temperatur und längerer Lagerzeit realisieren lassen.

Die Anmelderin hat in mehreren Beispielen gezeigt, daß die gestellte Aufgabe durch den beanspruchten Füllstoff gelöst werden konnte.

Da auch aus keinem weiteren Dokument die beanspruchten Stoffe in der speziellen Zusammensetzung des Anspruchs 1 selbst für andere Verwendungen bekannt waren, konnte der Anmeldungsgegenstand auch nicht nahegelegt werden. Daher kann das Beruhen des Anmeldungsgegenstandes auf einer erfinderischen Tätigkeit anerkannt werden.



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 11 May 2001 (11.05.01)	
International application No. PCT/EP00/08569	Applicant's or agent's file reference 33312-PCT
International filing date (day/month/year) 01 September 2000 (01.09.00)	Priority date (day/month/year) 02 September 1999 (02.09.99)
Applicant HECHT, Reinhold et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 30 March 2001 (30.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  Juan Cruz
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



# PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ABITZ, Walter  
Abitz & Partner  
Poschingerstrasse 6  
D-81628 München  
ALLEMAGNE

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 04 juillet 2001 (04.07.01)	
<b>Applicant's or agent's file reference</b> 33312-PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
<b>International application No.</b> PCT/EP00/08569	
<b>International filing date (day/month/year)</b> 01 septembre 2000 (01.09.00)	

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant
 ☐ the inventor
 ☐ the agent
 ☐ the common representative

<b>Name and Address</b> ESPE DENTAL AG ESPE Platz D-82229 Seefeld Germany	<b>State of Nationality</b> DE	<b>State of Residence</b> DE
	<b>Telephone No.</b>	
	<b>Facsimile No.</b>	
	<b>Teleprinter No.</b>	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person
 ☒ the name
 ☐ the address
 ☐ the nationality
 ☐ the residence

<b>Name and Address</b> 3M ESPE AG ESPE Platz D-82229 Seefeld Germany	<b>State of Nationality</b> DE	<b>State of Residence</b> DE
	<b>Telephone No.</b>	
	<b>Facsimile No.</b>	
	<b>Teleprinter No.</b>	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
 ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority
 ☒ the elected Offices concerned  
☒ the International Preliminary Examining Authority
 ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b>  Elisabeth KÖNIG  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

